



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>G21C 3/07</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/48199</b>
		(43) Date de publication internationale: 17 août 2000 (17.08.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00357

(22) Date de dépôt international: 14 février 2000 (14.02.00)

(30) Données relatives à la priorité:

99/01777	15 février 1999 (15.02.99)	FR
99/03955	30 mars 1999 (30.03.99)	FR

(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): FRAM-ATOME [FR/FR]; Tour Framatone, 1, place de la Coupole, F-92400 Courbevoie (FR). CEZUS [FR/FR]; Tour Manhattan, 6, place de l'Iris, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DIZ, Jésus [FR/FR]; 5, rue Saint-Philippe, F-69003 Lyon (FR). BUNEL, Gérard [FR/FR]; 3, rue du Vieux Bourg, F-61370 Echauffour (FR).

(74) Mandataire: FORT, Jacques; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) Etats désignés: CN, JP, KR, RU, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR MAKING THIN ZIRCONIUM ALLOY ELEMENTS AND WAFERS OBTAINED

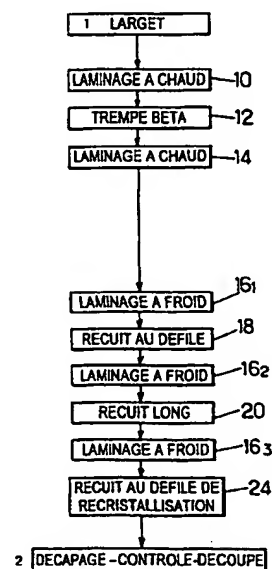
(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'ELEMENTS MINCES EN ALLIAGE A BASE DE ZIRCONIUM ET PLAQUETTES AINSI REALISEES

## (57) Abstract

The invention concerns a method for making flat thin elements which consists in: producing a zirconium alloy blank also containing, besides the inevitable impurities, 0.8 to 1.3 % of niobium, 1100 to 1800 ppm of oxygen, and 10 to 35 ppm of sulphur; carrying out a  $\beta$  hardening and hot rolling to obtain a blank and performing on it at least three cold rolling passes with intermediate annealing heat treatments. One of the intermediate heat treatments is performed for a duration of at least 5 hours at a temperature less than 560 °C and all the optional treatments subsequent to the long treatment are carried out at a temperature less than 620 °C for not more than 15 minutes.

## (57) Abrégé

Pour fabriquer des éléments minces plats, on constitue une ébauche en un alliage à base de zirconium contenant également, en plus des impuretés inévitables, 0,8 à 1,3 % de niobium, 1100 à 1800 ppm d'oxygène, et 10 à 35 ppm de soufre; on effectue une trempe  $\beta$  et un laminage à chaud pour obtenir une ébauche et on la lamine en au moins trois passes de laminage à froid avec des traitements thermiques intermédiaires de recuit. Un des traitements thermiques intermédiaires est effectué pendant une durée longue d'au moins 5 heures à une température inférieure à 560° C et tous les traitements thermiques éventuels qui suivent le traitement long sont effectués à une température inférieure à 620° C pendant au plus 15 mn.



1... SHEET BAR  
10... HOT ROLLING  
12... BETA ROLLING  
14... HOT ROLLING  
16(1)... COLD ROLLING  
18... INTERMEDIATE ANNEAL  
16(2)... COLD ROLLING  
20... LONG ANNEAL  
16(3)... COLD ROLLING  
24... RECRYSTALLISING INTERMEDIATE ANNEAL  
2... STRIPPING-CONTROLLING-CUTTING

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

PROCEDE DE FABRICATION D'ELEMENTS MINCES EN ALLIAGE  
A BASE DE ZIRCONIUM ET PLAQUETTES AINSI REALISEES

5 L'invention concerne les procédés de fabrication d'éléments minces en alliage à base de zirconium destinés à être utilisés dans les réacteurs nucléaires refroidis par l'eau et notamment, parmi eux, dans les réacteurs, à eau sous pression.

10 L'invention trouve une application particulièrement importante dans la fabrication de feuillards destinés à être découpés pour constituer des éléments de structure du squelette d'un assemblage combustible nucléaire et notamment pour constituer des plaquettes de grilles d'entretoisement des crayons de combustible.

15 On demande à de tels éléments de structure de présenter à la fois une bonne résistance au réfrigérant, constitué par un milieu aqueux à haute température, une faible croissance libre dans la direction de la grande dimension de l'élément et un fluage réduit dans le cas d'éléments soumis à des contraintes.  
20 De plus, le procédé de fabrication ne doit pas conduire à un taux de rebut élevé.

L'invention vise notamment à fournir un procédé permettant d'atteindre ces objectifs notamment en évitant la présence de la phase  $\beta\text{Zr}$  qui a un effet défavorable en matière d'oxydation.  
25 Elle vise également, à titre accessoire, à fournir un procédé mettant en oeuvre un alliage à base de zirconium pouvant également être utilisé pour constituer des tubes de gainage, qui sont en contact non seulement avec le milieu aqueux, mais aussi avec le combustible.

30 On a déjà proposé (EP-A-0 720 177) des tubes en alliage à base de zirconium contenant également 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à

1,3 % en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium. Un tel alliage est filé puis laminé à froid en au moins quatre passes (le terme « laminage » désignant, en matière de tube, un passage sur un mandrin contre lequel l'ébauche est pressée par des galets en forme), en plusieurs passes, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C.

A ces températures relativement basses, avantageuses du point de vue de la résistance à la corrosion, la recristallisation de l'alliage, nécessaire pour effectuer dans de bonnes conditions la passe de laminage suivante, requiert un temps important.

Un procédé suivant l'invention permet de réaliser des éléments de structure minces et plats par un procédé susceptible d'être mis en œuvre sur une ligne continue. Suivant ce procédé, on constitue une ébauche en un alliage à base de zirconium contenant également en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,8 à 1,3 % de niobium, 500 à 2000 ppm d'oxygène et 5 à 35 ppm de soufre ainsi optionnellement que du Fe, Cr et V à une teneur totale inférieure à 0,25 % et de l'étain à une teneur inférieure à 300 ppm. Une ébauche, résultant d'une trempe  $\beta$  et d'un laminage à chaud, est laminée en au moins trois passes de laminage à froid avec des traitements thermiques intermédiaires de recuit,

l'un de ces traitements thermiques intermédiaires ou un traitement thermique préalable avant la première passe de laminage à froid étant effectué pendant une durée longue, d'au moins 2 heures à une température inférieure à 600°C, et

tous les traitements thermiques éventuels qui suivent le traitement long étant effectués à une température

généralement entre 610 et 620°C pendant au plus 15 mn, en général 2 à 10 mn.

Souvent on utilisera 1100 à 1800 ppm d'oxygène et 10 à 35 ppm de soufre.

5 Un intérêt des traitements "courts" de 15 mn au plus est qu'ils peuvent être effectués dans des fours au défilé. Mais ils peuvent être à une température faisant apparaître la phase  $\beta$ Zr, puisque cette phase sera éliminée par le traitement "long".

10 Dans un premier mode de réalisation, le nombre de passes de laminage à froid est de trois seulement. Le premier traitement thermique intermédiaire est à une température dépassant 620°C, faisant apparaître la phase  $\beta$ Zr, et de courte durée, compatible avec l'emploi de fours au défilé. En revanche, le traitement qui précède immédiatement le laminage final, est à basse  
15 température, inférieure à 600°C et d'une durée dépassant 2 heures, pouvant être effectué sous un four sous cloche. Cette opération élimine en quasi-totalité la phase  $\beta$ Zr. Un traitement à moins de 560°C est notamment possible, avec une durée qui dépasse alors 5 heures.

20 Dans un second mode de réalisation, on effectue quatre passes de laminage à froid avec des recuits intermédiaires courts entre les deux premières ou trois premières passes à une température conduisant à l'apparition de la phase  $\beta$ Zr. La phase  $\beta$ Zr est ensuite éliminée par un recuit long (plus de 2 heures) à  
25 une température inférieure à 600°C avant le dernier ou l'avant dernier laminage, suivant le cas. Un recuit de plus de 5 heures à moins de 560°C permet d'atteindre un résultat similaire.

Dans un autre cas encore, le procédé comporte quatre passes (ou davantage) de laminage à froid et le traitement de longue  
30 durée à température inférieure à 600°C (souvent à moins de 560°C) est effectué immédiatement après laminage à chaud. Tous

les recuits ultérieurs sont à moins de 620°C, courts (moins de 15 mn), et effectués dans un four au défilé.

Dans tous les cas, on effectue une opération finale de recuit de recristallisation à une température suffisamment basse pour éviter de faire apparaître la phase  $\beta Zr$ , c'est-à-dire au-dessous de 620°C.

L'élément mince ainsi obtenu constitue un feuillard qui ne subit plus de traitement thermo métallurgique avant utilisation, mais simplement des opérations de planage, de décapage, de contrôle et enfin de découpe.

La fabrication peut être effectuée avec des fours de recuit au défilé pour tous les traitements thermiques courts à température élevée. Le recuit d'élimination de la phase  $\beta Zr$  nécessite seul une durée de plusieurs heures, typiquement 5 à 15h entre 520 et 580°C, par exemple dans un four à cloche.

L'ensemble des traitements thermiques est effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

La présence de soufre à faible teneur améliore le fluage à chaud en milieu aqueux. Une teneur en oxygène comprise entre 1000 et 1600 ppm est avantageuse. Elle peut être ajustée par addition délibérée et contrôlée de zircone.

L'alliage utilisé se prête également à la constitution de gaines par un procédé impliquant plusieurs passes de laminage dans un laminoir à galets et à pas de pèlerin, cette fois avec des traitements thermiques intermédiaires longs à température suffisamment basse pour ne pas faire apparaître la phase  $\beta Zr$ .

Le même alliage contenant 5 à 35 ppm de soufre (notamment 10 à 35 ppm) permet en conséquence de constituer, à partir de lingots de même composition, aussi bien des composants plats découpés dans un feuillard que des tubes de gainage ou des tubes guides d'assemblage combustible nucléaire.

Les caractéristiques ci-dessus, ainsi que d'autres, apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit de modes particuliers de réalisation, donnés à titre d'exemples non limitatifs. La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :

- les figures 1 à 3 sont des organigrammes de fabrication de feuillets destinés à des plaquettes de grilles d'assemblage combustible nucléaire ;

- la figure 4 montre schématiquement un fragment de plaquette de grille réalisable conformément à l'invention.

Le procédé dont les étapes sont illustrées sur les figures a été utilisé pour constituer des feuillets de 0,4 mm et 0,6 mm d'épaisseur destinés à constituer, par découpage et emboutissage à la presse, des plaquettes de grilles ayant des ouvertures de réception de ressort, du genre montré par exemple en figure 4. Toutefois les ressorts peuvent être constitués par des parties embouties des plaquettes.

Le procédé de fabrication comporte d'abord la coulée d'un lingot ayant la composition requise. Les hétérogénéités conduisent dans certains cas à un lingot dont des fractions, notamment les extrémités et quelquefois les parties périphériques, ont une teneur qui sort des fourchettes autorisées. Dans ce cas, les parties correspondantes sont ôtées par découpe.

Les produits étudiés constituent des exemples particuliers, pour lesquels on a obtenu une teneur en niobium comprise entre 1,01 et 1,03 %, une teneur en soufre comprise entre 15 et 28 ppm et une teneur en oxygène de 1280 à 1390 ppm. Pour tous les autres éléments présents à titre d'impuretés, les teneurs étaient inférieures aux valeurs suivantes :

ELEMENT		max. (ppm)	ELEMENT		max. (ppm)
Aluminium	Al	75	Magnésium	Mg	20
Azote	N	80	Manganèse	Mn	50
Bore	B	0,5	Molybdène	Mo	50
Cadmium	Cd	0,5	Nickel	Ni	70
Calcium	Ca	30	Phosphore	P	20
Carbone	C	100	Plomb	Pb	130
Chlore	Cl	20	Silicium	Si	120
Chrome	Cr	150	Sodium	Na	20
Cobalt	Co	10	Tantale	Ta	100
Cuivre	Cu	50	Titane	Ti	50
Etain	Sn	100	Tungstène	W	100
Fer	Fe	500	Uranium total	U	3,5
Hafnium	Hf	100	Vanadium	V	50
Hydrogène	H	25			

A partir d'un lingot, on fabrique, par laminage, un larget épais, dont l'épaisseur était de 100 mm dans le cas étudié. Un laminage 10 effectué à chaud, généralement entre 930 et 960°C, ramène ce larget à une épaisseur de 30 mm. Après laminage, le produit est soumis à une trempe  $\beta$  12, généralement à partir d'une température comprise entre 1000°C et 1200°C donnant une ébauche. L'ébauche est ensuite soumise à un nouveau laminage à chaud 14, typiquement entre 770 et 790°C.

Toutes ces opérations sont communes à tous les modes d'exécution de l'invention.

#### Exemple 1 (figure 1)

Dans ce cas, trois laminages à froid sont effectués. Le laminage à chaud 14 est suivi de deux premiers laminages à froid 16<sub>1</sub> et 16<sub>2</sub> entre lesquels est effectuée une opération de recuit 18<sub>1</sub> dans un four de recuit au défilé qui ne permet qu'un maintien en température ne dépassant pas 15 mn, généralement de deux à dix minutes environ. Cela impose une température élevée, comprise entre 690°C et 710°C - c'est-à-dire au-dessus de la température de transition  $\alpha/\alpha,\beta$ . Le passage à ces températures



élevées conduit à l'apparition de phases  $\beta\text{Zr}$ , qui doivent être éliminées de façon quasi-complète ultérieurement pour améliorer la résistance à l'oxydation du feuillard.

5 Le recuit  $18_1$  a été effectué à  $700^\circ\text{C}$  environ pendant une durée de l'ordre de 4 mn.

En revanche, le recuit 20 d'élimination de la phase  $\beta\text{Zr}$  a été effectué en four sous cloche pendant 10 à 12 heures, hors ligné, à une température nominale de  $550^\circ\text{C}$ .

10 Le laminage final à froid  $16_3$  est suivi d'un recuit de recristallisation 24, effectué au-dessous de  $620^\circ\text{C}$  pour ne pas faire apparaître une teneur significative en phase  $\beta\text{Zr}$ . Dans la pratique, ce recuit peut s'effectuer au défilé, par maintien pendant deux à dix minutes de  $610^\circ\text{C}$  à  $620^\circ\text{C}$ .

15 Le feuillard obtenu à l'issue du recuit 24 est utilisé sans nouveau traitement thermique. Il est soumis aux opérations habituelles de décapage et de contrôle, puis découpé et embouti pour y former des ressorts si nécessaire ou y placer des ressorts rapportés en un autre matériau tel qu'un alliage à base de nickel.

20

#### Exemple 2 (figure 2)

Le processus de l'exemple 2 comporte quatre passes de laminage à froid. Il a été utilisé pour constituer des feuillets de 0,425 et 0,6 mm d'épaisseur.

25 Pour l'une et l'autre des épaisseurs recherchées, quatre passes de laminage à froid  $16_0$ ,  $16_1$ ,  $16_2$  et  $16_3$  ont été effectuées. Les recuits au défilé intermédiaires  $18_0$  et  $18_1$  sont effectués à  $700^\circ\text{C}$ . Mais cette fois, le traitement thermique long à basse température 26 (au-dessous de  $560^\circ\text{C}$ ) précède les deux  
30 derniers laminages à froid  $16_2$  et  $16_3$ . Le traitement thermique

18<sub>2</sub> est à moins de 620°C, par exemple à une température nominale de 610°C, pendant quelques minutes. Le recuit final de recristallisation 24 peut encore être effectué à 615°C pendant quelques minutes, dans un four au défilé.

5        Toutes les opérations indiquées en A sur la figure 2 sont les mêmes pour les deux épaisseurs finales recherchées. Les passes suivantes de laminage à froid sont effectuées avec des taux de corroyage adaptés.

10       Dans une variante, c'est le laminage à froid 16<sub>2</sub> qui est suivi du recuit destiné à éliminer de façon quasi complète la phase  $\beta$ Zr. Pour cela, le recuit est effectué au-dessous de 620°C. Un recuit de 5 à 15 heures, de 520°C à 580°C, donne de bons résultats.

15       Le processus ci-dessus est susceptible de variantes. Le nombre de passes de laminage à froid peut être accru. Le recuit 26 d'élimination de la phase  $\beta$ Zr peut être effectué à une température d'autant plus faible que la durée est plus longue.

### Exemple 3 (figure 3)

20       Dans un autre mode de réalisation encore, quatre passes de laminage à froid sont prévues. Mais le recuit 28 à basse température et de longue durée d'élimination de la phase  $\beta$ Zr précède les laminages à froid. Dans ce cas, on a notamment utilisé les températures suivantes (les références étant celles

25       de la figure 3) :

Laminage à chaud 14 : 770 - 790°C

Recuit long 28

d'élimination de  $\beta$ Zr : 550°C (au-dessous de la  
température de changement de phase)  
pendant 10 à 12 heures

Recuits au défilé 18<sub>0</sub>,

18<sub>1</sub>, 18<sub>2</sub> : 610°C à une vitesse de 0,6 à  
1 m/mn, conduisant à une durée  
d'environ 3 à 4 mn,

Recuit 24 : 615°C, pendant quelques minutes, au  
défilé

Les feuillets obtenus par le procédé suivant l'invention  
ont été soumis à des examens métallurgiques et à des essais.

La répartition des précipités intermétalliques est fine et  
uniforme. Les examens au microscope électronique montrent  
quelques alignements de précipités  $\beta$ Nb dus aux recuits 18. En  
revanche, les précipités de  $\beta$ Zr sont à l'état de traces et  
isolés.

Les facteurs de Kearns relevés, pour le feuillet de 0,425  
mm d'épaisseur, sont de 0,09 en direction longitudinale de  
laminage, 0,23 en travers et 0,68 en direction normale : ils  
sont très comparables à ceux du Zircaloy 4 recristallisé. Des  
essais ont été effectués pour déterminer la corrosion uniforme  
sous irradiation.

L'épaisseur maximum d'oxyde formé pour un taux d'épuisement  
(burn-up) de 62 GWj/t reste inférieure à 27  $\mu$ m, plus faible que

sur des tubes guides en Zircaloy 4 recristallisé et sur du feuillard en Zircaloy-4 détendu.

La croissance libre des feuillards fabriqués par le procédé, mesurée à 350°C, est très proche de celle du Zircaloy 4 jusqu'à  
5 une fluence de  $6.10E20 \text{ n.cm}^{-2}$  environ. A partir de cette valeur on constate un phénomène de saturation tel que la croissance libre est à peu près moitié de celle du Zircaloy 4 pour une fluence de  $25.10E20 \text{ n.cm}^{-2}$ .

L'amélioration en hydruration par rapport au Zircaloy 4 est  
10 également très significative, puisque le facteur d'hydrogène absorbé est réduit de moitié environ.

Lorsque l'on souhaite utiliser le même alliage pour fabriquer des gaines et des plaquettes, il est avantageux d'incorporer à l'alliage 0,03 à 0,25 % au total de fer d'une  
15 part, de l'un au moins du chrome et du vanadium d'autre part. Le rapport  $\text{Fe}/(\text{Cr}+\text{V})$  est avantageusement alors d'au moins 0,5. Il peut également être utile d'ajouter de l'étain pour améliorer la tenue des gaines en milieu lithié.

On voit qu'il est possible de placer le traitement thermique  
20 long à différentes étapes du cycle de fabrication, à la seule condition de ne prévoir aucun traitement ultérieur à une température susceptible de faire apparaître la phase  $\beta\text{Zr}$ .

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'éléments minces plats, suivant lequel on constitue une ébauche en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,8 à 1,3 % de niobium, 500 à 2000 ppm d'oxygène, et 5 à 35 ppm de soufre et optionnellement jusqu'à 0,25 % de Fe+Cr+V et jusqu'à 300 ppm d'étain ; on effectue une trempe  $\beta$  et un laminage à chaud pour obtenir une ébauche et on la lamine en au moins trois passes de laminage à froid avec des traitements thermiques intermédiaires de recuit,

l'un de ces traitements thermiques intermédiaires ou un traitement thermique préalable avant la première passe de laminage à froid étant effectué pendant une durée longue d'au moins 2 heures à une température inférieure à 600°C, et

tous les traitements thermiques éventuels qui suivent le traitement long étant effectués à une température inférieure à 620°C pendant au plus 15 mn.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nombre de passes de laminage à froid est de trois, le premier traitement thermique étant à une température dépassant 620°C et de courte durée, tandis que le traitement qui précède immédiatement le laminage final est à une température inférieure à 600°C, et a une durée dépassant 2 heures.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue le premier traitement thermique à une température comprise entre 690°C et 710°C en moins de 15 mn.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue quatre passes de laminage à froid avec des recuits intermédiaires courts avant les deux ou trois premières passes de laminage à froid, à une température dépassant 620°C

conduisant à l'apparition de la phase  $\beta 2r$ , puis le recuit long de plus de 2 heures à une température inférieure à  $600^{\circ}\text{C}$  avant le dernier laminage ou l'avant dernier suivant le cas.

5 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins quatre passes de laminage à froid et le traitement de longue durée à température inférieure à  $600^{\circ}\text{C}$  est effectué immédiatement après le laminage à chaud.

10 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par une opération finale de recuit de recristallisation à une température inférieure à  $620^{\circ}\text{C}$ , suffisamment basse pour ne pas faire apparaître la phase  $\beta 2r$ .

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le recuit final de recristallisation est effectué entre  $610^{\circ}\text{C}$  et  $620^{\circ}\text{C}$  pendant 2 à 10 mn.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les recuits courts sont effectués dans un four au défilé.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alliage contient 1100 à 1800 ppm d'oxygène et 10 à 35 ppm de soufre.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'un des traitements thermiques est effectué pendant une durée longue d'au moins 5 heures à une température inférieure à  $560^{\circ}\text{C}$ .

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement qui précède immédiatement le laminage final est à une température inférieure à  $560^{\circ}\text{C}$ , et à une durée dépassant 5 heures.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fer, le chrome, le vanadium et l'étain ne sont présents qu'à l'état d'impuretés.

13. Plaquette mince de grille d'assemblage combustible nucléaire découpée et emboutie dans un élément mince fabriqué par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12.

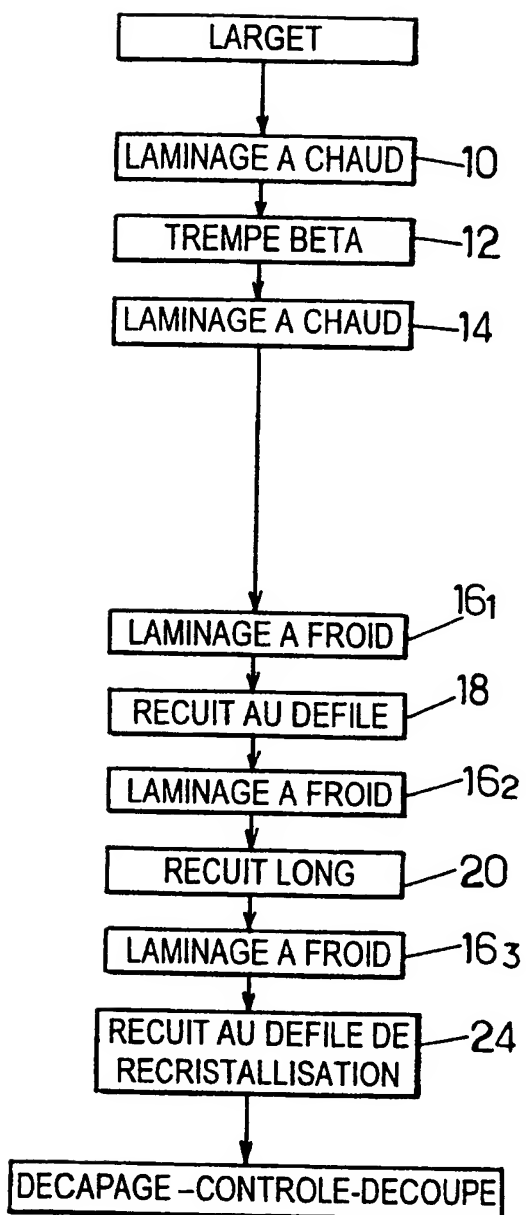


FIG.1.

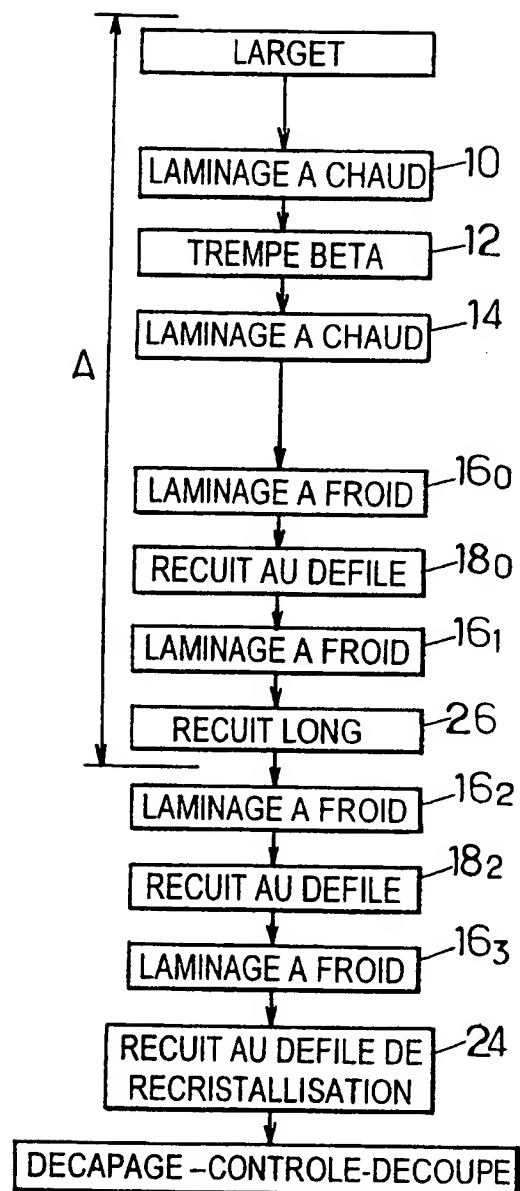


FIG.2.



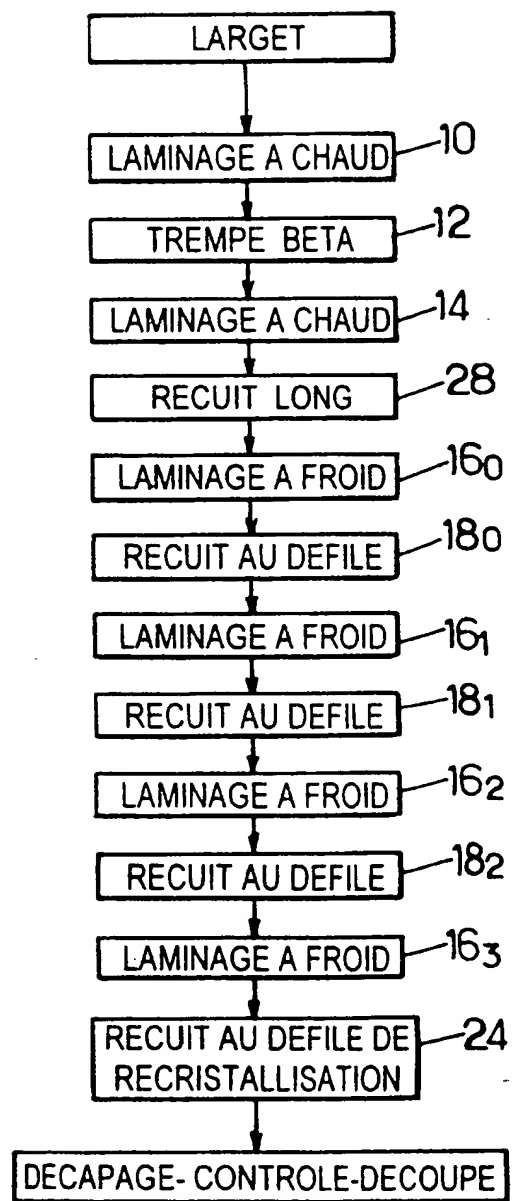


FIG.3.

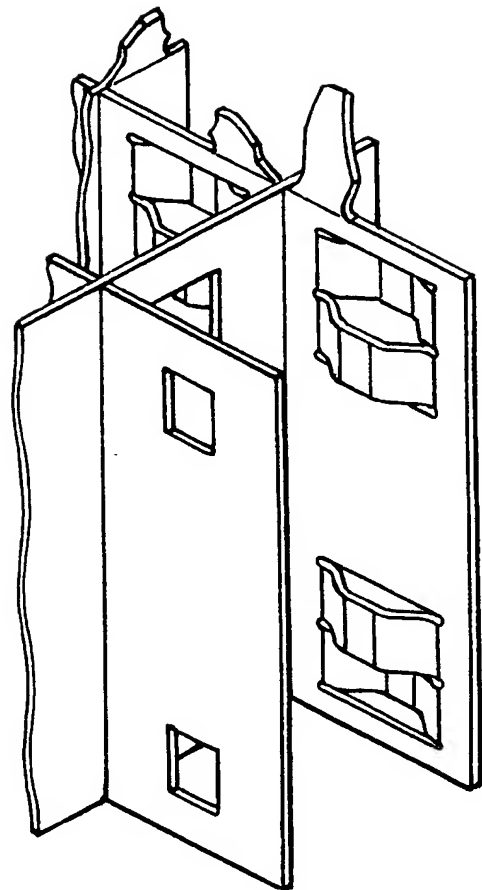


FIG.4.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/FR 00/00357

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G21C3/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 110 (C-224), 23 May 1984 (1984-05-23) & JP 59 025963 A (SUMITOMO KINZOKU KOGYO KK), 10 February 1984 (1984-02-10) abstract	1-3,6-13
A	EP 0 246 986 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 25 November 1987 (1987-11-25) claims 1-5	1-13
A	FR 2 575 764 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 11 July 1986 (1986-07-11) claims 1-3,8	1,6-13
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2000

Date of mailing of the international search report

18/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deroubaix, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00357

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 992 240 A (SUZUKI SHIGEMITSU ET AL) 12 February 1991 (1991-02-12) column 5, line 15 -column 8, line 20; figures 5,6	1-13
A	FR 2 624 136 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 9 June 1989 (1989-06-09) claims 1,6-11,15	1-13
A	EP 0 720 177 A (ZIRCOTUBE ;COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR)) 3 July 1996 (1996-07-03) cited in the application claims 1-8	1-7,9-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59025963 A	10-02-1984	JP 4019298 B	30-03-1992
EP 0246986 A	25-11-1987	FR 2599049 A	27-11-1987
		DE 3761023 D	28-12-1989
		JP 1010590 B	22-02-1989
		JP 1529876 C	15-11-1989
		JP 63024048 A	01-02-1988
		KR 9200526 B	14-01-1992
		US 4775428 A	04-10-1988
		US 4881992 A	21-11-1989
FR 2575764 A	11-07-1986	JP 61163254 A	23-07-1986
US 4992240 A	12-02-1991	JP 1306535 A	11-12-1989
		JP 2548773 B	30-10-1996
FR 2624136 A	09-06-1989	JP 2247346 A	03-10-1990
		JP 2731414 B	25-03-1998
		US 4981527 A	01-01-1991
EP 0720177 A	03-07-1996	FR 2729000 A	05-07-1996
		CN 1135534 A	13-11-1996
		DE 29521748 U	10-06-1998
		DE 69502081 D	20-05-1998
		DE 69502081 T	06-08-1998
		ES 2114284 T	16-05-1998
		JP 8239740 A	17-09-1996
		US 5648995 A	15-07-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: .e internationale No

PCT/FR 00/00357

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 G21C3/07

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 110 (C-224), 23 mai 1984 (1984-05-23) & JP 59 025963 A (SUMITOMO KINZOKU KOGYO KK), 10 février 1984 (1984-02-10) abrégé	1-3, 6-13
A	EP 0 246 986 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 25 novembre 1987 (1987-11-25) revendications 1-5	1-13
A	FR 2 575 764 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 11 juillet 1986 (1986-07-11) revendications 1-3, 8	1, 6-13
	-/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/05/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deroubaix, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: .e internationale No  
PCT/FR 00/00357

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 992 240 A (SUZUKI SHIGEMITSU ET AL) 12 février 1991 (1991-02-12) colonne 5, ligne 15 -colonne 8, ligne 20; figures 5,6	1-13
A	FR 2 624 136 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 9 juin 1989 (1989-06-09) revendications 1,6-11,15	1-13
A	EP 0 720 177 A (ZIRCOTUBE ;COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR)) 3 juillet 1996 (1996-07-03) cité dans la demande revendications 1-8	1-7,9-13

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De. . . . . re internationale No

PCT/FR 00/00357

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 59025963 A	10-02-1984	JP 4019298 B	30-03-1992
EP 0246986 A	25-11-1987	FR 2599049 A	27-11-1987
		DE 3761023 D	28-12-1989
		JP 1010590 B	22-02-1989
		JP 1529876 C	15-11-1989
		JP 63024048 A	01-02-1988
		KR 9200526 B	14-01-1992
		US 4775428 A	04-10-1988
		US 4881992 A	21-11-1989
FR 2575764 A	11-07-1986	JP 61163254 A	23-07-1986
US 4992240 A	12-02-1991	JP 1306535 A	11-12-1989
		JP 2548773 B	30-10-1996
FR 2624136 A	09-06-1989	JP 2247346 A	03-10-1990
		JP 2731414 B	25-03-1998
		US 4981527 A	01-01-1991
EP 0720177 A	03-07-1996	FR 2729000 A	05-07-1996
		CN 1135534 A	13-11-1996
		DE 29521748 U	10-06-1998
		DE 69502081 D	20-05-1998
		DE 69502081 T	06-08-1998
		ES 2114284 T	16-05-1998
		JP 8239740 A	17-09-1996
		US 5648995 A	15-07-1997

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**